

(51)

Int. Cl.:

C 08 f, 1/88

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b4, 1/88

Behördenamt

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

(44)

## Auslegeschrift 1 620 918

Aktenzeichen: P 16 20 918.0-44 (I 31735)

Anmeldetag: 8. September 1966

Offenlegungstag: —

Auslegungstag: 9. März 1972

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 9. September 1965

(33)

Land: Polen

(31)

Aktenzeichen: 110805

(54)

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zum Ausscheiden von Hochmolekular-Verbindungen aus ihren Lösungen

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Instytut Cieskiej Syntezy Organicznej, Blachownia Slaska (Polen)

Vertreter gem. § 16 PatG: Berg, W. J., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Stapf, O. F., Dipl.-Ing.;  
Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Zawada, Tadeusz; Obloj, Jozef, Prof. Dr.-Ing.; John, Roman;  
Kedzierzyn; Orlowski, Ludwik, Katowice;  
Szandar, Ludwik, Kedzierzyn (Polen)

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-AS 1 120 138

FR-PS 1 242 020

1 1 1020918

## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Ausscheiden von Hochmolekular-Verbindungen aus ihren Lösungen mit Hilfe von Wasserdampf, indem ein Strom der Hochmolekular-Verbindung in Lösung in eine Zerstäubungsvorrichtung eingeführt wird, wo er mit einem Wasserdampfstrom zusammentrifft und anschließend die entstandenen Hochmolekular-Teilchen vom umgebenden Medium abgetrennt werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung der Hochmolekular-Verbindung oberflächenaktive Stoffe und gegebenenfalls Füllstoffe zugesetzt werden und daß die vereinigten Ströme aus Wasserdampf und Lösung der Hochmolekular-Verbindung in einen Zyklon eingespeist werden.

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Zerstäubungsvorrichtung, Zyklon, und Desorptionsgefäß besteht.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zum Ausscheiden von Hochmolekular-Verbindungen, im besonderen von Elastomeren, die durch Polymerisation von Olefinen und Diolefinen, z.B. von Äthylen, Propylen, Butadien, Isopren, in aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, erhalten wurden. Die hierbei erhaltenen Lösungen enthalten neben dem Elastomer Rückstände von Polymerisationskatalysatoren, wie z.B. Vanadium-, Kobalt-, und Titansalze, die aus dem Polymerisationsprodukt zweckmäßig während der Ausscheidung der Elastomeren entfernt werden.

Bekannt sind Verfahren, bei denen die Elastomeren mit Hilfe von Methylalkohol, Isopropylalkohol oder Azeton ausgeschieden werden, wobei die Katalysatorreste häufig ausgewaschen werden müssen. Die Nachteile dieser Arbeitsweise liegen beim Trocknen der Produkte und der Regeneration der Lösungsmittel.

Ferner sind Verfahren bekannt, bei denen die Elastomeren mit Hilfe von Wasserdampf aus der Lösung ausgeschieden werden. Diese Arbeitsweise beruht auf einer mechanischen Erneuerung der Oberfläche der Elastomeren und wird beispielsweise in einer hierfür geeigneten Mischvorrichtung durchgeführt.

Aus der französischen Patentschrift 1 242 020 ist ferner ein Verfahren bekannt, bei dem kautschukartige hochmolekulare Stoffe aus ihren Lösungen dadurch isoliert werden, daß man die Lösung in Gegenwart fein verteilter wasserunlöslicher fester Verbindungen und oberflächenaktiver organischer Verbindungen in heißes Wasser einbringt. Hierdurch wird das Lösungsmittel abdestilliert, das Polymere in Pulverform abgeschieden und anschließend durch Filtrieren und Auswaschen gereinigt.

Aus der deutschen Auslegeschrift 1 120 138 ist schließlich eine Vorrichtung bekannt, bei der eine Elastomerenlösung in eine Kammer eingedüst wird,

wobei die Polymerenlösung mit einem Wasserdampfstrom rechtwinklig zur Auspreßrichtung zusammentrifft. Durch die heißen Dampfstrahlen wird das Elastomere in kleine Teilchen zerlegt und koaguliert unter Verdampfung des Lösungsmittels. Anschließend wird die Elastomerkrupe zusammen mit weiterem Wasser einer Einrichtung zugeführt, in der die Krupe vom Wasser mit Hilfe von Zentrifugen oder Abscheiden auf bekannte Weise abgetrennt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die wirkungsvolle Ausscheidung von Hochmolekular-Verbindungen aus ihren Lösungen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, bei dem die Hochmolekular-Verbindungen aus ihren Lösungen mit Hilfe von Wasserdampf dadurch ausgeschieden werden, daß man einen Strom der Hochmolekular-Verbindung in Lösung in eine Zerstäubungsvorrichtung einführt, wo er mit einem Wasserdampfstrom zusammentrifft, und man anschließend die entstandenen Hochmolekular-Teilchen vom umgebenden Medium abtrennt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Lösung der Hochmolekular-Verbindung oberflächenaktive Stoffe und gegebenenfalls Füllstoffe zugesetzt und die vereinigten Ströme aus Wasserdampf und Lösung der Hochmolekular-Verbindung in einen Zyklon eingespeist werden.

Erfindungsgemäß wird die Hochmolekular-Lösung beispielsweise mit einer alkoholischen Lösung eines nichtionogenen Emulgators in einer Menge von 1 Teil Emulgator je 1000 bis 5000 Teile der hochmolekularen Verbindung vermischt.

Bei Elastomeren werden neben den oberflächenaktiven Stoffen Füllstoffe wie Ruß oder Öl in einer Menge von 100 Teilen Füllstoff je 100 Teile des gelösten Elastomeren verwendet.

Die Lösung des Hochmolekularen wird erfindungsgemäß zusammen mit dem Emulgator oder mit dem Emulgator und Ruß axial in das Zentrum einer Zerstäubungsvorrichtung eingeführt, wo sie mit dem tangential gerichteten Wasserdampfstrom unter Zerstäubung, Koagulation und Verdampfung des Lösungsmittels zusammentrifft. Anschließend werden die vereinigten Ströme in einen Zyklon oder eine andere Vorrichtung dieser Art eingespeist, die eine Berieselungsanlage aufweist, und die Lösungsmitteldämpfe von der Suspension der hochmolekularen Substanz in Wasser getrennt. Die Anwesenheit der oberflächenaktiven Stoffe verhindert ein Verklumpen des Koagulats und hat weiterhin zur Folge, daß der rückständige Katalysator besser ausgewaschen wird. Gleichzeitig wird eine Ausfällung des Elastomeren auf den Wänden der Düse verhindert und infolge der Vergrößerung der Benetzbarkeit ein besseres Ausscheiden der Polymermoleküle aus dem Wasserdampfstrom in der Trennvorrichtung erzielt. Vorzugsweise wird ein nichtionogener Emulgator, z.B. ein Additionsprodukt aus Äthylenoxyd und Cetylölkohlen verwendet.

Das oberflächenaktive Mittel macht das Abschrecken der Dämpfe mittels kalten Wassers überflüssig und erleichtert das gründliche Auswaschen der in Wasser löslichen Katalysatorreste. Hierdurch wird ein reines Polymerprodukt erhalten, das nur Spuren von Verunreinigungen in der Größenordnung von einigen bis zu einigen zehn Teilen pro Million enthält. Die wäßrige Suspension des ausgeschiedenen Produktes, die etwa 1 bis 2 % Lösungsmittel enthält,

wird in einen Desorptionsbehälter eingeleitet, wodurch Einblasen eines Wasserdampfstromes eine Vermischung erfolgt und der Rest des Lösungsmittels entfernt wird. Zweckmäßig wird der Abdampf aus dem Mischer gemeinsam mit dem Rücklaufwasser in den Zyklon eingespeist.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Vorrichtung vorgeschlagen, die aus Zerstäubungsvorrichtung, Zyklon und Desorptionsgefäß besteht und die Ausscheidung des Elastomeren, Abtrennung des Lösungsmittels und Auswaschen der Katalysatorreste auf einfache Weise ermöglicht.

Diese Vorrichtung wird nachfolgend an Hand der Zeichnungen und eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Fig. 1 zeigt eine Zerstäubungsvorrichtung 6, einen Zyklon 1 und einen Desorptionsbehälter 2.

Die Zerstäubungsvorrichtung besteht aus einem Dampfzuleitstutzen 7, einem Wasserberieselungsstutzen 8 und dem Ablaufrohr 9.

Der Desorptionsbehälter besitzt einen Stutzen 10, durch den die zusätzlichen Substanzen zugeführt werden, einen Dampfzuführstutzen 11, einen Stutzen 12 zum Einführen von Umlaufwasser, einen Stutzen 13 zum Abführen des Koagulats, einen Abflußstutzen 14 und einen Stutzen 15 zum Abführen der Dämpfe.

Zweckmäßig findet ein Vormischer Verwendung, in dem die Inaktivierung des Katalysators beispielsweise mit Alkohol oder Wasser und Anrühren der Elastomerenlösung mit entsprechenden Mengen der oberflächenaktiven Stoffe und der Füllstoffe wie Ruß, Naphthenöl, Calciumstearat, Zinkstearat erfolgt.

Das ausgeschiedene Elastomere verläßt die Vorrichtung in Form einer wäßrigen Dispersion und kann in üblichen Trennvorrichtungen wie z. B. in Vakuumfiltern, Zentrifugen, Resonanzschwingsieben usw. abgetrennt werden.

Die Lösungsmitteldämpfe werden nach dem Verlassen der Vorrichtung auf einen Kühler geleitet und das Lösungsmittel selbst kann nach der Abtrennung von Wasser ohne zusätzliche Reinigung in den Polymerisationsprozeß zurückgeführt werden.

Die erfindungsgemäße Zerstäubungsvorrichtung, die in Fig. 2 im Schnitt dargestellt ist, besteht aus dem Düsengehäuse 2, in das die Lösung der hochmolekularen Substanz durch den Stutzen 1 eingeführt wird, der Drosselabstopfung 3, einem Bolzen 4, der aus einem Rohr gemacht ist, mit welchem die Elastomerlösung in die Zerstäubungsdüse 5 zugeführt wird, einem Stutzen 6, mit welchem Wasserdampf eingeführt wird, einer Wasserdampf-Verteilungskammer 7, einem Diffusor 8, in welchem die Zerstäubung, das Verdampfen des Lösungsmittels und

die Koagulation des Elastomers erfolgt, einem Handrad 9 und einer Flanschverbindung 10.

Die Bauart der Zerstäubungsdüse sichert das Entstehen eines Vakuumbereichs beim Düsenausgang, was den Zufluß des Elastomeren in den Zerstäubungsbereich günstig beeinflusst, die Verdampfung des Lösungsmittels und die Koagulation. Die Mischung, welche aus Lösungsmitteldämpfen, Wasser und Koagulat besteht, wird nach dem Verlassen der Zerstäubungsvorrichtung, tangential zur Wasserschicht in das Gefäß eingeführt, das ein Zyklon ist, in dem die Trennung von Wasser, Dispersion und Lösungsmitteldämpfen erfolgt.

#### Beispiel 1

Die Lösung eines Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymerisates, das durch anionische Polymerisation in Toluol erhalten wurde und 7,2 Gewichtsprozent des Elastomeren enthält, wird mit einer solchen Menge einer alkoholischen Lösung eines Additionsproduktes aus Äthylenoxid und Cetylalkoholen versetzt, daß auf einen Teil Emulgator 1000 Teile des Elastomeren kommen. Der Alkohol zersetzt die in der Lösung vorhandenen Katalysatorreste.

Die auf diese Weise vorbereitete Lösung wird unter Verwendung von Dampf mit 12 Atmosphären in einer erfindungsgemäßen Vorrichtung koaguliert.

Das in Form einer wäßrigen Dispersion ausgeschiedene Produkt wird filtriert und im Vakuum getrocknet.

Der Aschegehalt des Produktes, der hauptsächlich aus  $Al_2O_3$  besteht, beträgt 0,10 %.

Der Auswaschungsgrad der Katalysatorreste beträgt 93%. Der Verbrauch von Dampf je 1 kg Polymerisat ist 15 kg.

#### Beispiel 2

Der Lösung des Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymerisates, das durch anionische Polymerisation in Heptan erhalten wurde, die 8,6 Gewichtsprozent des Elastomeren enthält, werden 50 Gewichtsteile aktiver Ruß, 30 Gewichtsteile Naphthenöl und eine alkoholische Lösung des Additionsproduktes aus Äthylenoxid und Cetylalkoholen zugesetzt. Anschließend wird in der erfindungsgemäßen Vorrichtung koaguliert, wobei Dampf mit einem Druck von 8,0 Atmosphären angewandt wird. Das in Form einer wäßrigen Dispersion ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert und in einer Vakuum-Trockenvorrichtung getrocknet. Der Aschegehalt des Produktes beträgt 0,14 %. Der Auswaschungsgrad der Katalysatorreste beträgt 92 %. Der Verbrauch von Dampf beträgt 12 kg auf 1 kg Kautschuk.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

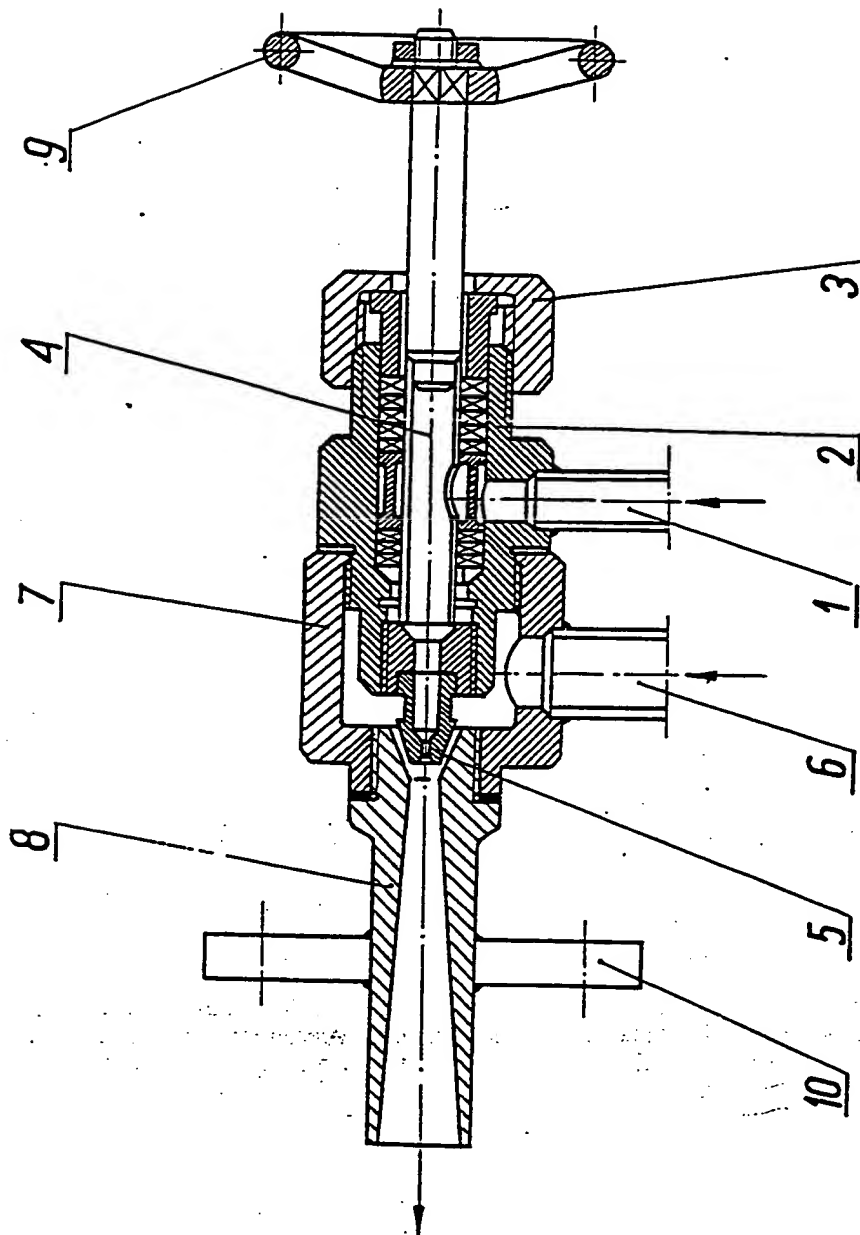


Fig. 2

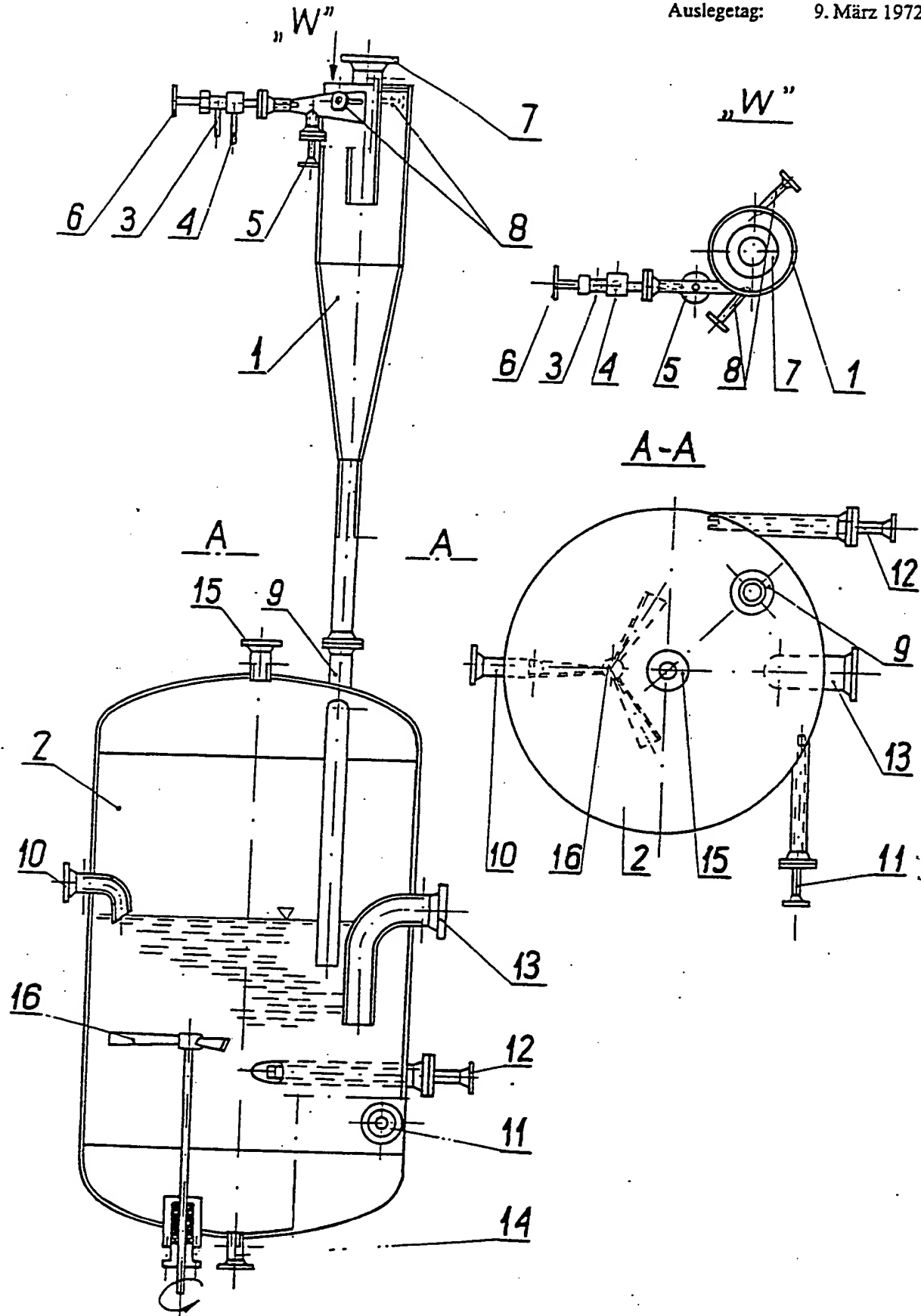


Fig. 1



European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 93 10 6638

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. CLS)
X	EP-A-0 451 603 (BRIDGESTONE/FIRESTONE, INC.) * abstract * * claims 29,55-56 * ---	1,2,13	B60C1/00 C08F36/06
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8640, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 86-260950 & JP-A-61 188 201 (BRIDGESTONE TIRE KK) 21 August 1986 * abstract * ---	1-2	
D,A	US-A-3 426 006 (K.NUTZEL ET AL.) 4 February 1969 * claims 9,11,12 * ---	3	
D,A	US-A-4 935 471 (A.F.HALASA ET AL.) * abstract * * column 1, line 37 - line 47 * ---	1	
P,A	EP-A-0 493 839 (BRIDGESTONE/FIRESTONE, INC.)  * page 2, line 7 - line 9; claims * -----	1-4, 13-16, 37-40	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. CLS)  C08F
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 03 SEPTEMBER 1993	Examiner VAN HUMBEECK F.
<b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b> X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document  T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons  * : member of the same patent family, corresponding document			